

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-081620

(43)Date of publication of application : 26.03.1996

(51)Int.Cl.

C08L 69/00
C08G 64/18
// (C08L 69/00
C08L 27:18)

(21)Application number : 07-148479

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 15.06.1995

(72)Inventor : NODERA AKIO
CHIBA JIRO

(30)Priority

Priority number : 06164110 Priority date : 15.07.1994 Priority country : JP

(54) POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polycarbonate resin composition useful as an OA (office automation) device, etc., having excellent flame retardance and thermal stability and fluidity, comprising a polycarbonate polyorgansiloxane copolymer, a polycarbonate resin and a specific polytetrafluoroethylene.

CONSTITUTION: This composition comprises (A) a polycarbonate polyorganosiloxane copolymer, (B) a polycarbonate resin and (C) a polytetrafluoroethylene having fibril forming ability and $\geq 500,000$ average molecular weight in the ratio of 5-100wt.% of the component A based on the components (A+t), 95-0wt.% of the component B based on the components (A+B) and 0.05-1.0 pt.wt. of the component C based on the 100 pts.wt. of the components (A+B).

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-81620

(43) 公開日 平成8年(1996)3月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 8 L 69/00	LPN			
C 0 8 G 64/18	NQA			
// (C 0 8 L 69/00 27: 18)				

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平7-148479	(71) 出願人	000183657 出光石油化学株式会社 東京都港区芝五丁目6番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)6月15日	(72) 発明者	野寺 明夫 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油 化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平6-164110	(72) 発明者	千葉 治郎 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油 化学株式会社内
(32) 優先日	平6(1994)7月15日	(74) 代理人	弁理士 大谷 保
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 熱安定性、流動性および難燃性に優れたポリカーボネート樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体、(B) ポリカーボネート樹脂、(C) フィブリル形性能を有するポリテトラフルオロエチレンからなるポリカーボネート樹脂組成物である。

(2)

特開平8-81620

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体、(B) ポリカーボネート樹脂、及び(C) フィブリル形成能を有する平均分子量500,000以上のポリテトラフルオロエチレンからなり、

(A) 成分が(A)成分と(B)成分の合計量の5~100重量%、(B)成分が(A)成分と(C)成分の合計量の95~0重量%、(A)成分中のポリオルガノシロキサン部の割合が(A)成分と(B)成分の合計量の0.1~2.0重量%、(C)成分が(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して0.05~1.0重量部であることを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 成分中のポリオルガノシロキサン部の割合が(A)成分と(B)成分の合計量の0.5~1.5重量%であることを特徴とする請求項1記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリカーボネート樹脂組成物に関する。さらに詳しくは熱安定性、流動性および難燃性に優れたポリカーボネート樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】ポリカーボネート樹脂は機械的強度（特に、耐衝撃特性）、電気的特性、透明性などに優れ、エンジニアリングプラスチックとして、OA機器、電気・電子機器分野、自動車分野等様々な分野において幅広く利用されている。そして、これらの利用分野の中には、OA機器、電気・電子機器分野を中心として、難燃性を要求される分野がある。ポリカーボネート樹脂は、各種熱可塑性樹脂の中では酸素指数が高く、一般的に自己消火性を有する樹脂と言われている。しかしながら、OA機器、電気・電子機器分野で要求される難燃性のレベルは、一般的にUL94規格で、V-0レベルと高く、難燃性を付与するには、通常難燃剤、難燃助剤を添加することによって行われている。

【0003】他方、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体またはポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体とポリカーボネート樹脂の混合物は、一般に、ポリカーボネート樹脂よりも高い難燃性能*

2

*を示すことが知られている。しかし、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体単独での難燃性能でも不十分なため、様々な難燃剤を併用した組成物が開示されている。（例えば、特開昭63-289059号公報、特開平1-210462号公報、特開平3-200862号公報、特開平4-202465号公報など）。しかし、ここに開示されている技術では、ポリカーボネート系樹脂を高流動化させた場合、燃焼時に熔融滴下が生じる欠点があった。また、難燃剤、臭素化合物を添加した系は一般に熱安定性に劣る欠点があった。

【0004】

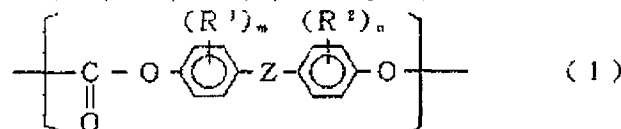
【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、上記状況に鑑み、熱安定性に優れ、高流動化可能なポリカーボネート樹脂組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体またはポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体とポリカーボネート樹脂の混合物は、組成物中のポリオルガノシロキサン部の割合が0.1~2.0重量%で、最大の酸素指数を発現することを見出し、さらに、ポリテトラフルオロエチレンを併用することにより燃焼時の熔融滴下を防止し、目的とする性状のポリカーボネート樹脂組成物が得られることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、(A) ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体、(B) ポリカーボネート樹脂、及び(C) フィブリル形成能を有する平均分子量500,000以上のポリテトラフルオロエチレンからなり、(A) 成分が(A)成分と(B)成分の合計量の5~100重量%、(B)成分が(A)成分と(C)成分の合計量の95~0重量%、(A)成分中のポリオルガノシロキサン部の割合が(A)成分と(B)成分の合計量の0.1~2.0重量%、(C)成分が(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して0.05~1.0重量部であることを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物である。

【0005】先ず、本発明の樹脂組成物を構成する(A)成分のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体（以下PC-PDMS共重合体と略記する。）は、様々なものがあるが、好ましくは一般式

(1)

【0006】

【化1】



【0007】【式中、R¹ およびR² は、それぞれハロゲン原子（例えば、塩素、フッ素、ヨウ素）又は炭素数1~8のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基（n-ブチル

基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基）、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基）である。m及びnは、それぞれ0~4の整数であって、mが2~4の場合はR¹ は互いに

(3)

特開平8-81620

同一であっても異なってもよいし、 n が2~4の場合
 台は R^2 は互いに同一であっても異なってもよい。
 そして Z は、炭素数1~8のアルキレン基または炭素数
 2~8のアルキリデン基(例えば、メチレン基、エチレ
 ン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンテリレン基、ヘ
 キシレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基な
 ど)、炭素数5~15のシクロアルキレン基又は炭素数
 5~15のシクロアルキリデン基(例えば、シクロベン
 チレン基、シクロヘキシレン基、シクロベンチリデ
 ン基、シクロヘキシリデン基など)、あるいは $-SO-$
 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 結合もしく
 は式(2)あるいは式(2')

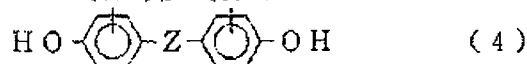
[0008]

[化2]



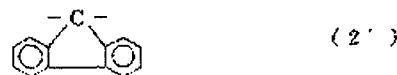
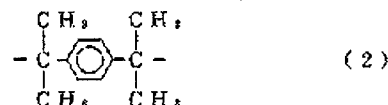
[0011] [式中、 R^2 、 R^1 及び R^3 は、それぞれ
 水素原子、炭素数1~5のアルキル基(例えば、メチル
 基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、イソブチ
 ル基など)又はフェニル基であり、 p 及び q は、それぞ
 れ0または1以上の整数である。]で表される構造の繰返
 し単位を有するポリオルガノシロキサン部からなるもの
 である。ここで、ポリカーボネート部の重合度は、3~
 100が好ましく、また、ポリオルガノシロキサン部の
 重合度は、2~500が好ましい。

[0012] 上記のPC-PDMS共重合体は、上記一
 般式(1)で表される繰返し単位を有するポリカーボネ
 ート部と、上記一般式(3)で表される繰返し単位を有
 するポリオルガノシロキサン部とからなるブロック共重
 合体であって、粘度平均分子量10,000~40,000
 0、好ましくは12,000~35,000のものである。
 このようなPC-PDMS共重合体は、例えば、予め製
 造されたポリカーボネート部を構成するポリカーボネ
 ートオリゴマー(以下PCオリゴマーと略称する。)と、
 ポリオルガノシロキサン部を構成する末端に反応性基を※

(R¹)_m (R²)_n

[0015] (式中、 R^1 、 R^2 、 Z 、 m 及び n は、前
 記と同じである。)で表される二価フェノールとホスゲ
 ンまたは炭酸エステル化合物などのカーボネート前駆体
 とを反応させることによって容易に製造することができ
 る。すなわち、例えば、塩化メチレンなどの溶媒におい
 て、公知の酸受容体や分子置調節剤の存在下、二価フ
 ェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反
 応により、あるいは二価フェノールとジフェニルカーボ
 ネートのようなカーボネート前駆体とのエステル交換反

*



[0009]で表される結合を示す。]で表される構造
 の繰返し単位を有するポリカーボネート部と、一般式
 (3)

[0010]

[化3]

※有するポリオルガノシロキサン(例えば、ポリジメチル
 シロキサン(PDMS)、ポリジエチルシロキサン等の
 ポリジアルキルシロキサンあるいはポリメチルフェニル
 シロキサン等)とを、塩化メチレン、クロロベンゼン、
 クロロホルム等の溶媒に溶解させ、ビスフェノールの水
 酸化ナトリウム水溶液を加え、触媒として、トリエチル
 アミンやトリメチルベンジルアンモニウムクロライド等
 を用い、界面重合反応することにより製造することが
 できる。また、特公昭44-30105号公報に記載され
 た方法や特公昭45-20510号公報に記載された
 方法によって製造されたPC-PDMS共重合体を用い
 ることもできる。

[0013] ここで、一般式(1)で表される繰返し単
 位を有するPCオリゴマーは、溶剤法、すなわち塩化メ
 チレンなどの溶剤中で公知の酸受容体、分子置調節剤の
 存在下、一般式(4)

[0014]

[化4]

応などによって製造される。

[0016] 前記一般式(4)で表される二価フェノール
 としては、様々なものがあるが、特に2、2-ビス
 (4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノール
 A)が好ましい。ビスフェノールA以外の二価フェノール
 としては、ビスフェノールA以外のビス(4-ヒドロ
 キシフェニル)アルカン; 1, 1-(4-ヒドロキシフェ
 ニル)メタン; 1, 1-(4-ヒドロキシフェニル)
 エタン; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニル; ビス(4

(4)

特開平8-81620

5

ーヒドロキシフェニル)シクロアルカン;ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシド;ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド;ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン;ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド;ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル;ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなどが挙げられる。この他、二価フェノールとしては、ハイドロキノン等が挙げられる。これらの二価フェノールはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0017】また、炭酸エステル化合物としては、ジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネートやジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネートが挙げられる。そして、分子置換調節剤としては、通常、ポリカーボネートの重合に用いられるものでよく、各種のものをを用いることができる。具体的には、一価フェノールとして、例えば、フェノール、p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノール、ノニルフェノールなどが挙げられる。本発明において、PC-PDM共重合体の製造に供されるPCオリゴマーは、前記の二価フェノール1種を用いたホモポリマーであってもよく、また2種以上を用いたコポリマーであってもよい。さらに、多官能性芳香族化合物を上記二価フェノールと併用して得られる熱可塑性ランダム分岐ポリカーボネートであってもよい。

【0018】次にポリカーボネート樹脂組成物を構成する(B)成分のポリカーボネート樹脂は、特に制限はないが、二価フェノールとホスゲン又は炭酸エステル化合物とを反応させることにより容易に製造することができる。すなわち、例えば、塩化メチレンなどの溶媒において、公知の酸受容体や分子置換調節剤の存在下、二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応により、あるいは二価フェノールとジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体とのエステル交換反応などによって製造される。ここで、二価フェノールとしては、前記の一般式(4)で表される化合物と同じものでよく、また異なるものでもよい。また、前記の二価フェノール1種を用いたホモポリマーでも、2種以上用いたコポリマーであってもよい。さらに、多官能性芳香族化合物を上記二価フェノールと併用して得られる熱可塑性ランダム分岐ポリカーボネートであってもよい。

【0019】炭酸エステル化合物としては、ジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネートやジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネートが例示できる。分子置換調節剤としては、上記と同様、通常、ポリカーボネートの重合に用いられるものでよく、各種のものをを用いることができる。具体的には、一価フェノールとして、例えば、フェノール、p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-

6

オクチルフェノール、p-クミルフェノール、ノニルフェノール等が挙げられる。

【0020】(A)成分と(B)成分の配合割合は、(A)成分と(B)成分の合計量に対して、(A)成分が5~100重量%、好ましくは10~100重量%、(B)成分が95~0重量%、好ましくは90~0重量%である。(A)成分が5重量%未満で、(B)成分が95重量%を超えると、ポリオルガノシロキサン分散性が悪化し、十分な難燃性が得られなくなる。これに対して(A)成分および(B)成分が好ましい範囲では難燃性の良いものが得られる。(A)成分中のポリオルガノシロキサン部の割合は、(A)成分と(B)成分の合計量に対して、0.1~2.0重量%、好ましくは0.5~1.5重量%である。ここで0.1重量%未満あるいは2.0重量%を超えると、十分な酸素指数が得られず、目的の難燃性が発現しない。好ましい範囲ではより好適な酸素指数が得られ、優れた難燃性のものが得られる。

【0021】本発明の(C)成分であるポリテトラフルオロエチレン(以下PTFEと略称する。)は溶融滴下防止効果を付与するものであり、フィブリル形成能を有するものをを用いると、高い難燃性を付与することができる。平均分子量500,000以上であることが必要であり、好ましくは500,000~10,000,000、さらに好ましくは1,000,000~10,000,000である。(C)成分は、(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して0.05~1.0重量部、好ましくは0.1~0.5重量部である。この量が1.0重量部を超えると、耐衝撃性及び成形品外観に悪影響を及ぼすだけでなく、振動押出時にストランドの吐出が脈動し、安定したベレット製造ができず好ましくない。また、0.05重量部未満では十分な溶融滴下防止効果が得られない。好ましい範囲では好適な溶融滴下防止効果が得られ、優れた難燃性のものが得られる。

【0022】本発明の樹脂組成物の(C)成分であるフィブリル形成能を有するPTFEとしては、特に制限はないが、例えば、ASTM規格によりタイプ3に分類されるものをを用いることができる。このタイプに分類されるものとしては、具体的には、テフロン6-J(商品名三井・デュポンフロケミカル社製)、ポリフロンD-1及びポリフロンF-103(商品名ダイキン工業社製)等が挙げられる。また、タイプ3以外では、アルゴフロンF5(商品名モンテフルオス社製)及びポリフロンMPA FA-100(商品名ダイキン工業社製)等が挙げられる。これらのPTFEは2種以上組み合わせて用いてもよい。上記のようなフィブリル形成能を有するPTFEは、例えば、テトラフルオロエチレンを水性溶媒中で、ナトリウム、カリウムあるいはアンモニウムパーオキシスルフィドの存在下で、1~100psiの圧力下、温度0~200℃、好ましくは20~100℃で重合させることによって得ることができる。

(5)

特開平8-81620

7

【0023】本発明の樹脂組成物は、前記の各成分(A)、(B)及び(C)の他に、必要に応じて、各種の無機質充填材、添加剤、またはその他の合成樹脂、エラストマー等を、本発明の目的を阻害しない範囲で配合することができる【以下これらを(D)成分と略記する】。まず、ポリカーボネート樹脂組成物の機械的強度、耐久性または増量を目的として配合される前記無機質充填材としては、例えばガラス繊維(GF)、炭素繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、カーボンブラック、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、酸化チタン、アルミナ、シリカ、アスベスト、タルク、クレー、マイカ、石英粉などが挙げられる。また、前記添加剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、リン系(亜リン酸エステル系、リン酸エステル系等)、アミン系等の酸化防止剤、例えばベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系の紫外線吸収剤、例えば脂肪族カルボン酸エステル系、パラフィン系、シリコンオイル、ポリエチレンワックス等の外部滑剤、離型剤、帯電防止剤、着色剤等が挙げられる。その他の合成樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポスチレン、AS樹脂(アクリロニトリル-スチレン共重合体)、ABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体)、ポリメチルメタクリレート等の各樹脂を挙げることができる。また、エラストマーとしては、イソブチレン-イソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、アクリル系エラストマーなどが挙げられる。

【0024】本発明の樹脂組成物は、前記の各成分(A)、(B)及び(C)と、必要に応じて(D)を配合し、混練することによって得ることができる。該配合、混練は、通常用いられている方法、例えば、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、パンバリーミキサー、ドラムタンブラー、単軸スクリー押出機、二軸スクリー押出機、コニーダ、多軸スクリー押出機等を用いる方法により行うことができる。なお、混練に際しての加熱温度は、通常240〜320℃の範囲で選ばれる。かくして得られたポリカーボネート樹脂組成物は、既知の種々の成形方法、例えば、射出成形、中空成形、押出成形、圧縮成形、カレンダー成形、回転成形等を用いて、OA機器のシャーシーなどの成形品あるいは電気・電子分野の成形品を製造するのに供することができる。

【0025】

【実施例】更に、本発明を製造例、実施例及び比較例により、詳しく説明する。

【0026】製造例1

【PCオリゴマーAの製造】400リットルの5重量%水酸化ナトリウム水溶液に、60kgのビスフェノールAを溶解し、ビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を調製した。次いで、室温に保持したこのビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を138リットル/時間の流量で、また、塩化メチレンを69リットル/時間の流量で、内径10mm、管長10mの管型反応器にオリフィス板を適して導入し、これにホスゲンを並流して10.7kg/時間の流量で吹き込み、3時間連続的に反応させた。ここで用いた管型反応器は二重管となっており、ジャケット部分には冷却水を通して反応液の排出温度を25℃に保った。また、排出液のpHは10〜11となるように調整した。このようにして得られた反応液を静置することにより、水相を分離、除去し、塩化メチレン(220リットル)を採取して、これにさらに塩化メチレン170リットルを加え、十分に攪拌したものをPCオリゴマーA(濃度317g/リットル)とした。ここで得られたPCオリゴマーAの重合度は3〜4であった。

8

【0027】製造例2-1
【反応性PDMS-Aの製造】1,483gのオクタメチルシクロテトラシロキサン、96gの1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン及び35gの86%硫酸を混合し、室温で17時間攪拌した。その後、オイル相を分離し、25gの炭酸水素ナトリウムを加え1時間攪拌した。濾過した後、150℃、3 torrで真空蒸留し、低沸点物を除きオイルを得た。60gの2-アシルフェノールと0.0014gの塩化白金-アルコラート錯体としてのプラチナとの混合物に、上記で得られたオイル294gを90℃の温度で添加した。この混合物を90〜115℃の温度に保ちながら3時間攪拌した。生成物を塩化メチレンで抽出し、80%の水性メタノールで3回洗浄し、過剰の2-アシルフェノールを除いた。その生成物を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、真空中で115℃の温度まで溶剤を留去した。得られた末端フェノールPDMSは、NMRの測定により、ジメチルシラノキシ単位の繰り返し数は30であった。

【0028】製造例2-2

【反応性PDMS-Bの製造】製造例2-1において、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンの量を18.1gに変えた以外は、製造例2-1と同様に実施した。得られた末端フェノールPDMSは、NMRの測定により、ジメチルシラノキシ単位の繰り返し数は150であった。

【0029】製造例3-1

【PC-PDMS共重合体A、の製造】製造例2-1で得られた反応性PDMS-A185gを塩化メチレン2リットルに溶解し、製造例1で得られたPCオリゴマー10リットルを混合した。そこへ、水酸化ナトリウム26gを水1リットルに溶解させたものと、トリエチルアミン5.7ccを加え、500rpmで室温にて1時間攪拌、反応させた。反応終了後、上記反応系に、5.2重量%の水酸化ナトリウム水溶液5リットルにビスフェノールA600gを溶解させたもの、塩化メチレン8リットル及びp-tert-ブチルフェノール81gを加え、50

(6)

特開平8-81620

9

10

第1表

PC-PDMS 共重合体	PDMS鎖長 (n)	PDMS含有率 (重量%)	粘度平均分 子量 (Mv)
A ₁	30	4.0	20,000
A ₂	30	4.0	15,000
A ₃	30	1.0	15,000
A ₄	150	4.0	15,000

0 rpmで室温にて1時間撹拌、反応させた。反応後、塩化メチレン5リットルを加え、さらに、水5リットルで水洗、0.01規定水酸化ナトリウム水溶液5リットルでアルカリ洗浄、0.1規定塩酸5リットルで酸洗浄、及び水5リットルで水洗を順次行い、最後に塩化メチレンを除去し、チップ状のPC-PDMS共重合体を得た。

【0030】製造例3-2

【PC-PDMS共重合体A₁の製造】製造例3-1において、p-tert-ブチルフェノール81gを113gに変えた他は、製造例3-1と同様にして、チップ状のPC-PDMS共重合体を得た。

【0031】製造例3-3

【PC-PDMS共重合体A₁の製造】製造例3-1において、反応性PDMS-A185gを42gに変え、p-tert-ブチルフェノール81gを113gに変えた他は、製造例3-1と同様にして、チップ状のPC-PDMS共重合体を得た。

【0032】製造例3-4

【PC-PDMS共重合体A₁の製造】製造例3-1において、反応性PDMS-Aを反応性PDMS-Bに変え、p-tert-ブチルフェノール81gを113gに変えた他は、製造例3-1と同様にして、チップ状のPC-PDMS共重合体を得た。

【0033】製造例3-1～3-4で得られたPC-PDMS共重合体A₁～A₄については、各々120℃で一昼夜乾燥後、280℃の押出機でペレット化した。そして、各々について、その物性評価として、PDMS鎖長、PDMS含有率及び粘度平均分子量を測定した。その測定方法を以下に示し、その結果を第1表に示す。

(1) PDMS鎖長 (n: ジメチルシラノキシサン単位)

¹H-NMRで0.2 ppmに見られるジメチルシロキサンメチル基のピークと、2.6 ppmに見られるPC-PDMS結合部のメチレン基のピークとの強度比から求めた。

(2) PDMS含有率

¹H-NMRで1.7 ppmに見られるビスフェノールAのイソプロピルのメチル基のピークと、0.2 ppmに見られるジメチルシロキサンメチル基のピークとの強度比から求めた。

(3) 粘度平均分子量 (Mv)

ウペローデ型粘度計にて、20℃における塩化メチレン溶液の粘度を測定し、これより極限粘度[η]を求めた後、次式にて算出した。

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-3} Mv^{0.66}$$

【0034】

【表1】

【0035】実施例1～4及び比較例1～6

製造例3-1～3-4で得られたPC-PDMS共重合体A₁～A₄及び市販のポリカーボネート樹脂、PTFE、アルカリ金属塩である氷晶石(Na₂AlF₆)を第2表に示す配合割合で配合し、ペント付き二軸押出機【東芝機械(株)製、TEM-35B】によって、温度280℃で混練し、ペレット化した。なお、用いた各原料は、次の通りである。

(A) ポリカーボネート樹脂

B₁: タフロンA2200【出光石油化学(株)製、Mv=21,000】

B₂: タフロンA1500【出光石油化学(株)製、Mv=15,000】

(B) PTFE

C₁: アルゴフロンF5【モンテフルオス社製】フィブリル形成能有り

C₂: ルブロンL5【ダイキン工業(株)社製】フィブリル形成能無し

(C) ポリジメチルシロキサン

D₁: SH200【京セラコーニングシリコン(株)社製】

(D) 氷晶石

E₁: Na₂AlF₆【アルドリッチ化学(株)社製】

【0036】

【表2】

(7)

特開平8-81620

12

11
第2表

*【0037】
【表3】

	PC-PDMS 共重合体		ポリカーボネート 樹脂	
	種類	配合量 (重量%)	種類	配合量 (重量%)
実施例1	A ₁	97.5	B ₁	62.5
実施例2	A ₂	20.0	B ₂	80.0
実施例3	A ₃	100.0	—	—
実施例4	A ₄	12.5	B ₃	87.5
比較例1	—	—	B ₄	100.0
比較例2	A ₂	20.0	B ₅	80.0
比較例3	—	—	B ₆	100.0
比較例4	A ₁	2.0	B ₇	98.0
比較例5	A ₂	75.0	B ₈	25.0
比較例6	A ₁	20.0	B ₉	80.0
比較例7	A ₂	100.0	—	—

*20
第2表(続き)

	PC-PDMS/ ポリカーボネート 樹脂中の PDMS含有量 (重量%)	PTFE		特殊材料 (D ₁)	水晶石 (E ₁)
		種類	配合量 (重量部)	配合量 (重量部)	配合量 (重量部)
実施例1	1.5	C ₁	0.05	—	—
実施例2	0.8	C ₁	0.1	—	—
実施例3	1.0	C ₁	0.3	—	—
実施例4	0.5	C ₁	0.8	—	—
比較例1	0	C ₁	0.3	—	—
比較例2	0.8	—	—	—	—
比較例3	0	C ₁	0.3	1.0	—
比較例4	0.08	C ₁	0.3	—	—
比較例5	3.0	C ₁	0.3	—	—
比較例6	0.8	C ₁	0.1	—	—
比較例7	1.0	C ₁	0.8	—	0.4

【0038】得られたペレットは、各々120℃で5時間熱乾燥した後、京芝機械(株)製、IS100EN(射出成形機)を用いて、280℃の成形温度、80℃の金型温度で燃焼試験バーを作製し、住友重機械(株)製、住友ネスタールN515/150を用いて、300℃の成形温度、80℃の金型温度で、140mm×140mm×3.2mmの表面外観及び長期耐熱性評価用平板を作製した。得られたペレット及び成形品の性能評価として、酸素指数、難燃性、表面外観、長期耐熱性及び流れ値を測定した。その測定方法を以下に示し、その結果を第3表に示す。

(1) 酸素指数

JIS K 7201に準拠して測定した。酸素/窒素の割合を変化させた燃焼管の中で、上方から接近着火、3分以上継続して燃焼する酸素/窒素の最小値を求めた。

(2) 難燃性

UL94規格、厚さ1.5mmと1.0mm。アンダーライタズラボラトリー・サブジェクト94に従って垂直燃焼試験を行った。

(3) 流れ値

50 JIS K 7201に準拠し、測定温度280℃、荷

(8)

特開平8-81620

13

14

重160kgで測定した。

*【0040】

(4) 表面外観

【表5】

成形温度300℃で成形した140mm×140mm×
3.2mmの平板を目視観察し、シルバーの有無を評価し
た。

(5) 長期耐熱性

成形温度300℃で成形した140mm×140mm×
3.2mmの平板を、タバイ製High Temp. O
ven PHH-200内に、140℃、1000時間
放置し、初期(0時間)の成形品との色調差(ΔYI) 10
を測定した。YI(黄色度)は、JIS K 7105
に準拠して測定した。

【0039】

【表4】

第3表

	酸素指数	燃焼性(UL94)	
		厚さ 1.5mm	厚さ 1.0mm
実施例1	34	V-0	V-0
実施例2	36	V-0	V-1
実施例3	36	V-0	V-1
実施例4	35	V-0	V-1
比較例1	27	V-2 失格	V-2 失格
比較例2	36	V-2	V-2
比較例3	27	V-2 失格	V-2 失格
比較例4	28	V-2 失格	V-2 失格
比較例5	31	V-2 失格	V-2 失格
比較例6	36	V-2	V-2
比較例7	36	V-0	V-1

20

30

*

第3表(続き)

	流れ値 ($\times 10^{-2}$ ml/sec)	表面外観 (シルバーの有無)	長期耐熱性 (ΔYI)
実施例1	5.8	なし	10.8
実施例2	38.9	なし	11.0
実施例3	41.4	なし	10.3
実施例4	43.5	なし	11.0
比較例1	42.1	なし	11.2
比較例2	39.0	なし	11.0
比較例3	43.5	なし	11.2
比較例4	39.5	なし	11.1
比較例5	38.5	なし	10.5
比較例6	41.5	なし	10.9
比較例7	41.0	あり	17.0

(9)

特開平8-81620

15

【0041】第3表に示すように、PC-PDMS共重合体とポリカーボネート樹脂中のPDMS含有率が0.1～2.0重量%、PTFEの含有量が0.05～1.0重量部である実施例は、高い難燃性を示す。また、実施例2～4は流動性にも優れる。一方、比較例1～6は、本発明のいずれかの要件を満たしていないため、所望の難燃性が得られない。比較例1は酸素指数が低く、厚さ1.5 mm、1.0 mmともにV-2失格となる。比較例2はPTFEを欠いているため、溶融滴下防止効果がなく、V-0が取得できない。比較例3は、ポリカーボネート樹脂とポリジメチルシロキサンを混合した例であるが、酸素指数が低く、難燃性が得られない。酸素指数の向上が認められるのは、実施例のPC-PDMS共重合体を用いた場合のみであることが分かる。比較例4、5は、PDMS含有率がはずれている例であるが、いずれも酸素指

16

数の向上が小さく、所望の難燃性が得られない。比較例6は、フィブリル形成能のないPTFEを用いた例であるが、溶融滴下が防止できず、V-0が取得できない。比較例7は、実施例3にアルカリ金属塩を添加した例であるが（特開平3-200862号公報参照）、高温成形時に無機金属塩がベースポリマーと相容せずシルバーを発生させるばかりか、長期耐熱性にも劣り、色調変化が激しい。

【0042】

10 【発明の効果】本発明によれば、難燃剤、臭素化合物を全く含有しないため、熱安定性に優れ、流動性に優れた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を提供することができる。従って、本発明によって得られる樹脂組成物は、例えば、OA機器、電気・電子分野などで好適に用いられる。